

## 「パワーストーン (8) Fe-Ni 合金」

圓山 裕

この連載では、地球の内部構造とその構成鉱物について見てきました。地球の内核は固体の Fe-Ni 合金ですが、より正確には水素やイオウなども含有すると考えられています。鉄は酸素と結合し易いので、酸素が存在する環境では鉄酸化物のヘマタイト（赤サビ）やマグネタイト（黒サビ）が、水中の沈殿物では水酸化物のゲータイト（針鉄鉱）が容易に形成されます。しかし、地殻の「元素の存在度」筆頭である酸素は、地球の深部までには浸透していません。

ところで、生物が呼吸に利用している地球大気中の酸素濃度は約 21% です。原始地球の大気にはほとんど酸素が含まれていなかったのですが、24~22 億年前に急激に酸素濃度が増えたことが地質学的に分かっています。それは、大量発生した藍藻シアノバクテリアが光合成を行ったことで大気中に酸素が供給されたからだと考えられています。ストロマトライト（写真-1）はシアノバクテリア類の死骸と泥粒などによって形成された層状構造の岩石です。



（写真-1：オーストラリア・シャーク湾のストロマトライト、<https://ja.wikipedia.org/>）

また、鉄はイオウとも結合し易く、黄鉄鉱（Pyrite,  $\text{FeS}_2$ ）は身近にある鉄の硫化物です。私は小学生の時、校庭の砂場で磁石に付く砂鉄収集に興じていました。金色に光る砂粒を見つけて「金だ、金を見つけた」と喜んだものの、先生から「それは黄鉄鉱で金ではない」と教えられてがっかりしたことを憶えています。研究者になってから、スペインの友人との共同実験の際に、その思い出を語って笑い合ったものでした。その友人がプレゼントしてくれた黄鉄鉱が写真-2 です。これはスペインのナバフン産出の泥灰岩中に析出した黄鉄鉱の美しい見事な立方体の単結晶です。



（写真-2：スペイン・ナバフン産出の黄鉄鉱）

本題の Fe-Ni 合金は、世間一般に言われるパワーストーンではありませんが、私の中では立派なパワーストーン（パワーメタル）です。磁性物理学における基礎研究の対象であり、様々な実用の磁性材料でもあります。特に、私の研究テーマであった不変鋼（Invar 合金：熱膨張がほぼゼロの合金）は精密機器や低温設備などに不可欠の材料です。Invar 合金は C. Guillaume（ギオーム、スイス人物理学者）によって 1897 年に 35%Ni-Fe 合金として発明されました。Guillaume はその功績によって 1920 年のノーベル物理学賞を受賞しています（翌 1921 年の受賞者はアインシュタインです）。120 年以上を経た今日でも、Invar 特性の発現機構について磁性と結晶構造に関する実験および理論による議論が続いています。

更に、Fe-Ni 合金は地球の核（内核と外核）を構成する物質として地球惑星科学の研究対象です。しかし、地球の核を試料として採集することは不可能ですので、放射光を用いた高温高压の多重極端条件下での実験が試みられています。また、隕石・隕鉄を構成する Fe-Ni 合金の研

究にも注目が集まっています。小惑星探査機「はやぶさ 2」が地球に持ち帰った小惑星リュウグウの砂（炭素質コンドライト）の分析が進んでおり、大量の水をつくるのに十分な量の水素原子と、生命の材料になる有機物の分子が確認されています（朝日新聞、2021年6月17日）。炭素質コンドライトは、主成分の珪酸塩鉱物（カンラン石、輝石）の他に、Fe-Ni合金とその硫化物の金属や炭素・窒素・酸素・水素などからなる有機物で構成されています。従って、地球惑星科学の研究対象は地学だけでなく、物理、化学、生物と広範に関わっていると言えます。

その鉄とニッケルが地球の地殻に、そして宇宙にどれ程存在するのか「元素の存在度」を改めて見てみましょう。（表-1）に示される様に、鉄と比べて地殻にあるニッケルは希少ですが、宇宙に存在するニッケルの割合は鉄の存在度と遜色がありません。地球の核が Fe-Ni 合金という事は納得できそうです。一方、コバルトはかなり希少ですから、その資源を多く有する中国はレアメタルの輸出規制という経済的かつ政治的な戦略を採っているのでしょう。

（表-1：元素の存在度、理科年表からの抜粋）

元 素		原子番号	地殻存在度		宇宙存在度
			重量比(%)	原子比(対数)	原子比(対数)
Fe	鉄	26	5.00	4.96	5.94
Co	コバルト	27	0.0025	1.65	3.34
Ni	ニッケル	28	0.0075	2.11	4.67

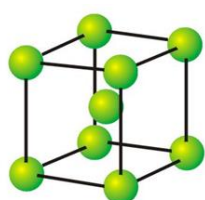
（注：原子比の対数は、Si を 6 とする自然対数で示されている）

室温で強磁性（磁石に付く）の純金属は、遷移金属の鉄・コバルト・ニッケルと希土類金属のガドリニウムの 4 種類だけです。意外と少ないのですが、これらの材料から様々な強磁性の合金や化合物が発明されて広く実用に供されています。その Fe、Co、Ni の磁性と構造変化の特徴を比較して（表-2）に示します。

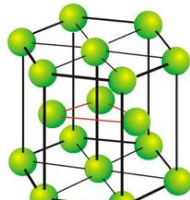
（表-2：遷移金属の強磁性元素、磁性と構造の変化）

元素	磁気特性		高圧下での構造変化（磁性が消失する）		
	磁気モーメント( $\mu_B$ )	キュリー温度(K)	圧力(GPa)	構造変化	
Fe	2.2	1043	15	bcc $\rightarrow$ hcp	非稠密から稠密構造へ
Co	1.7	1388	130	hcp $\rightarrow$ fcc	高対称の稠密構造へ
Ni	0.6	627	250(?)	fcc $\rightarrow$ ?	元から稠密構造

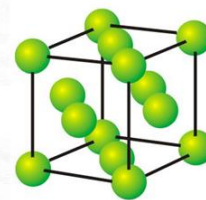
単位： $\mu_B$ （磁気モーメントの大きさの単位）、K（絶対温度）、GPa（1万気圧）



bcc（体心立方格子）



hcp（六方稠密格子）



fcc（面心立方格子）

bcc 構造は稠密ではないが、hcp と fcc は稠密な構造です。

（図-1：結晶構造）

磁性体の物性は温度と圧力に強く依存しており、一般的に温度あるいは圧力の上昇に伴って強磁性は失われていきます。温度に対する強磁性の限界がキュリー温度で、高圧力の下では構造変化（構造相転移）を伴って磁性が消失します。（表-2）に水色の枠で示される様に、磁気の強さではFeが最高ですが、温度に対してはCoの方が強靱で、圧力に対する耐性ではNiが最も強いことが分かります。圧力の増加に伴って、結晶構造が稠密になるのは理に叶ったことで、更に磁性が失われることから、磁性と構造との間には密接な関係があることが領けます。この相関は「磁気体積効果」と総称されており、上述の Invar 効果はそのひとつです。

一方、地球の中心は温度 5,000 K 以上で圧力 360 GPa の超高温高圧と考えられています。この様な多重極端な環境では Fe-Ni 合金の強磁性は既に失われています。但し、Fe-Ni 合金は元々 fcc 構造なので、高圧下で稠密構造は維持されているはずで、従って、地球内核の固体 Fe-Ni 合金は fcc 構造のままで強磁性が消失していると推測されます。

すると地磁気（地球の磁場）の起源は何かという疑問が湧きます。次回は地磁気に関連する地球惑星科学についてご紹介して本連載のまとめとさせて頂く予定です。

2022年1月26日